No.
Date

10-2 変分法

10-2-1 変分法とは何か？

- 量子力学における変分法

$$E = E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

このEをψの関数形を変えることにより
最小（極小）にする

- 変分とSchrödinger方程式：

ψ^*の形（またはψ）を微小変化させる

$$\boxed{\psi^* \to \psi^* + \delta\psi^*}$$

この時、$E[\psi]$の変化量δEは

$$\delta E[\psi] \equiv E[\psi^* + \delta\psi^*] - E[\psi^*]$$

$$= \frac{\langle\psi+\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi+\delta\psi|\psi\rangle} - \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

と表される

$\delta\psi^*$は十分小さいとして計算すると

$$\delta E[\psi] = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left\{\left(\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle\right)\left(1 - \frac{\langle\delta\psi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\right) - \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left\{\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle - \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\langle\delta\psi|\psi\rangle\right\} \quad +(\delta\psi^*)^2 + \cdots$$

一方 $E = \dfrac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ より

$$\underline{\delta E[\psi] = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\langle\delta\psi|(\hat{H}\psi - E\psi)\rangle\right] = 0}$$

これが任意の $\delta\psi$ に対して成立することから

$\boxed{\hat{H}\psi - E\psi = 0}$ となる.

これは <u>Schrödinger 方程式を解け</u> という事である.

⇓

ψ をフルに変分してしまうと

結局, Schrödinger 方程式を

解くことに帰着している.

ここから E が求まる

【実際の計算】

$\psi(x)$ の関数形を自分で決める

例えば

$$\underline{\psi(x) = N e^{-\alpha x^2}} \quad \text{とする}$$

この時、α を変分パラメータととり

[具体例]

水素原子の基底状態のエネルギー
(1s 状態)

(a) $\psi(r) = N e^{-\alpha r}$

とすると 正しい $\overbrace{\text{固有値}}^{\text{エネルギー}}$ が求められる

(b) $\psi(r) = N e^{-\alpha r^2}$

とすると、正しいエネルギーよりも少し上に来る